

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Sep 24, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-340130

DERWENT-WEEK: 199343

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Synthesising diamond onto cutting tools and wear-resistant members - comprises applying negative bias voltage and treating with carbon-contg. plasma opt. with hydrogen@

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

IDEMITSU PETROCHEM CO

IDEM

PRIORITY-DATA: 1992JP-0045686 (March 3, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05247651 A	September 24, 1993	N/A	005	C23C016/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP05247651A	March 3, 1992	1992JP-0045686	N/A

INT-CL (IPC): C23C 16/26; C30B 29/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP05247651A

BASIC-ABSTRACT:

Mfr. comprises treating a substrate by applying a negative bias voltage and treating with a plasma of a C-contg. cpd. or a gas mixt. of a C-contg. cpd. and H<sub>2</sub>, to form a diamond film using a gas contg. O and C atoms at a ratio O/C of 0.3 or more opt. mixing H<sub>2</sub> gas.

The C-contg. cpd. is pref. methane, MeOH, acetone and CO. Plasma treatment esp. is microwave plasma CVD process. The gas pref. contains O and C at an O/C ratio of 0.33-2.0.

USE/ADVANTAGE - Enables fabrication of diamond films contg. less graphite and diamond-like materials, thereby improved in stability, quality and uniformity, suitable for use in cutting tools and wear-resistant members as well as in electronic and electric materials.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SYNTHESIS DIAMOND CUT TOOL WEAR RESISTANCE MEMBER  
COMPRISE APPLY NEGATIVE BIAS VOLTAGE TREAT CARBON CONTAIN PLASMA  
OPTION HYDROGEN@

DERWENT-CLASS: E36 L02 L03 U11

CPI-CODES: E31-N03; L02-A; L02-F05;

EPI-CODES: U11-C01B; U11-C01J4;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N142 N202 N209

N211 N223 N224 N242 N243 N262 Q010 Q451 R043

Specific Compounds

01776P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0270S; 0272S ; 0323S ; 1423S ; 1532S ;  
1776P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-151061

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-262500

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247651

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
C 3 0 B 29/04	R	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-45686	(71)出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)3月3日	(72)発明者	勝又 聡 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光石油化学株式会社内
		(72)発明者	風早 富雄 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光石油化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 ダイヤモンドの合成法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、グラファイトやダイヤモンド状炭素等の非ダイヤモンド成分のない高品質のダイヤモンドを合成する方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、基板に負のバイアス電圧を印加して、炭素含有化合物または、炭素含有化合物と水素との混合ガスのプラズマで処理した後、該基板上に、酸素原子/炭素原子の比が0.3以上の組成を有するガスまたは該ガスと水素ガスとの混合物を原料として気相法によりダイヤモンドを形成させることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に負のバイアス電圧を印加して、炭素含有化合物または、炭素含有化合物と水素との混合ガスのプラズマで処理した後、該基板上に、酸素原子・炭素原子の比が0.3以上の組成を有するガスまたは該ガスと水素ガスとの混合物を原料として気相法によりダイヤモンドを形成させることを特徴とするダイヤモンドの合成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はダイヤモンドの合成法に関し、さらに詳しく言うと、基板上にグラファイトやDLC（ダイヤモンド状炭素質）等の不要な不純物の少ない、高品質で、しかも品質の一定したダイヤモンド膜を効率よく形成することができ、高性能のダイヤモンド被覆部材（たとえば、切削工具、研磨工具等のダイヤモンド工具類や耐摩耗性部材等）や高特性のダイヤモンド半導体素子等の電子・電気材料などの製造、あるいは、高品質のダイヤモンド自体の製造など各種のダイヤモンド利用素材もしくは製品の製造分野に好適なダイヤモンドの合成法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドは、硬度、耐摩耗性が高いので、切削や研磨などの工具用等として多用されている。また、電気的性質においても優れた特性を有することから半導体デバイスの素材等としても有望視されている。このような用途に工業的に対応するには、高価な天然のダイヤモンドに依存せずに合成ダイヤモンドを利用する必要があり、そのため、高品質のダイヤモンドを一定の品質を維持しながら量産化する技術の開発が強く要求されている。

【0003】このように、近年においては、合成ダイヤモンドを利用する傾向が増加してきており、これに合わせてダイヤモンドの合成法の開発および改善はますます重要となってきた。特に、ダイヤモンドを各種の基板上にCVD法等の気相合成法によって薄膜として形成させる技術の研究が盛ん行われており、この気相合成法によって得たダイヤモンド被覆部材を切削工具、研磨工具、摺動部材等として、あるいは、半導体デバイス等として実用化するための技術開発が進められている。この気相合成法によると製造コストの低減及び量産化が期待できる。

【0004】しかしながら、気相合成法によって得られるダイヤモンド膜には、通常、グラファイトやDLC（ダイヤモンド状炭素質）といったダイヤモンド以外の炭素質成分が含まれていることが多く、そのため、品質が低下したり、一定にならないなどの問題点がある。また、生産性を向上させるにはダイヤモンド膜の形成を容易にするための工夫を要する。従来法では、下記に示すように、これらの点を十分に解決するにいたっていな

い。

【0005】すなわち、基板上に気相合成法によりダイヤモンド膜を形成するにあたっては、基板にそのままではダイヤモンド膜を密着性良く形成することができないので、機械的な方法、たとえば、ダイヤモンド砥粒などを用いて傷付け処理し、基板上にダイヤモンド初期核を生成させ、これを成長点としてダイヤモンド膜を形成するのが一般的である。ところが、このような表面傷付け処理にたよる方法は、ダイヤモンドの生成効率がなお不十分であるなどの理由によって、工業的な生産法としては不満足であり、また、得られる製品も一定の品質を維持し難いという問題がある。

【0006】これを改良する方法として、基板に負のバイアス電圧を印加し、高濃度のメタンを含むメタンと水素の混合ガスを用いてプラズマ処理し、高密度にダイヤモンド核を生成させる方法が提案されている[App. 1, Phys. Lett., 58(10), 1036-1038(1991)]。しかしながら、この従来法では、ダイヤモンドの合成条件が最適でないため、高品質のダイヤモンド膜が得られていない

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記事情を改善するためになされたものである。本発明の目的は、各種の基板の面上にグラファイトやDLC（ダイヤモンド状炭素質）等の不要な不純物の少ない高品質のダイヤモンド膜を効率よくしかも密着性よく形成させることができ、高性能のダイヤモンド被覆部材もしくは品質のばらつきの少ない高品質のダイヤモンドを容易に量産することができるなどの利点を有する実用上著しく有利なダイヤモンドの合成法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、基板に負のバイアス電圧を印加した状態で、メタン等の炭素含有化合物または、該炭素含有化合物と水素とからなる混合ガスのプラズマで処理し、基板にダイヤモンド核を高密度に生成させた後、該基板上に、炭素成分に対する酸素成分の割合（原子比：O・C）がある特定の値以上であるガスまたは該ガスと水素という特定の組成の混合ガスを原料ガスとして気相合成法によってダイヤモンド膜を形成すると、グラファイトやDLC（ダイヤモンド状炭素質）等の非ダイヤモンド成分が著しく少ない高品質のダイヤモンド膜（つまり高品質のダイヤモンド）が効率よく得られることを見いだした。また、この方法は、品質のばらつきもなく、品質の一定したものが得られ、量産化が容易であり、工業的に著しく有利なダイヤモンド及びダイヤモンド製品の製造方法であることが分かった。

【0009】本発明者らは、主として上記の知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、基板に負のバイアス電圧を印加して、炭素含有化合物ま

たは、炭素含有化合物と水素との混合ガスのプラズマで処理した後、該基板に、酸素原子／炭素原子の比（原子比）が0.3以上の組成を有するガスまたは該ガスと水素ガスとの混合物を原料とする気相法によりダイヤモンド膜を形成させることを特徴とするダイヤモンドの合成法である。

【0010】本発明の方法において、前記基板の材質としては、特に制限はなく、公知の気相合成法によるダイヤモンド膜の形成用に常用されるもの（たとえば、各種の金属、合金、超硬合金類、半導体類、セラミックス、ガラスなど）、各種のものを適宜に選択して使用することができる。具体例をいくつか示すと、たとえば、WC-C系等のWC系超硬合金、TiN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の窒化物系セラミックス、SiC、TiC等の炭化物系セラミックス、アルミナ類、ガラスなどの酸化物類、シリコン等の半金属や半導体類など多種多様のものを挙げることができる。

【0011】本発明の方法においては、ダイヤモンドあるいはダイヤモンド膜の本合成を行う前に、前記基板に特定の前処理、すなわち、少なくとも炭素含有化合物または炭素含有化合物と水素との混合ガスをを用いたプラズマ処理（以下、この特定の前処理を、負バイアス印加プラズマ処理もしくはプラズマ処理と呼ぶことがある。）を施すことが重要である。

【0012】この負バイアス印加プラズマ処理に使用する前記混合ガスとしては、少なくとも炭素含有化合物を単独で、あるいは炭素含有ガスと水素ガスとを含むガスであれば、一般的なダイヤモンド合成用ガスとして常用されるもの、あるいは使用可能なものを使用することができる。

【0013】該炭素含有化合物としては、各種炭化水素類（具体的には、たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン類、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類など多種多様の炭化水素類）、含酸素炭化水素類（具体的には、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類など多種多様の酸素含有炭化水素類）、CO、CO<sub>2</sub>など様々な炭素含有化合物を挙げることができる。なお、これらの中でも、特に好ましいものとして、たとえば、メタン、メタノール、アセトン、COなどを例示することができる。なお、これらは一種単独で用いてもよいし、二種以上を混合するなどして併用してもよい。

【0014】前記炭素含有化合物または、炭素含有化合

物と水素との混合ガスをプラズマ化する前記プラズマ処理の手法としては、特に制限はなく、一般的なダイヤモンドあるいはダイヤモンド膜の気相合成法に利用されるプラズマ化法など各種の方法によるプラズマ処理法が適用可能である。具体的には、たとえば、マイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法、熱フィラメント法、ECR法等、あるいはこれらの組み合わせ法などを挙げることができる。これらの中でも、特に、マイクロ波プラズマCVD法によるプラズマ処理法等が好適に採用される。

【0015】このプラズマ処理の反応条件としては、従来通りの条件によって行うことができ、具体的には、たとえば、反応系の圧力を10<sup>-3</sup>～10<sup>3</sup> Torrの範囲、基板温度を室温～1,100℃の範囲に適宜に設定することによって好適に行うことができる。

【0016】前記基板に印加する負のバイアス電圧としては、たとえば、DCバイアスが-500～-5Vの範囲になるようにする。また、バイアス電圧が-500～-5Vの範囲になるように、RF単独またはRF+DCバイアスを印加する方式なども好適に採用される。

【0017】以上のようにして、基板にプラズマ処理を施すことによって、基板にダイヤモンド初期核を高密度に効率よく生成させることができ、これによって、ダイヤモンド膜の実質的な生成速度を著しく向上させることができる。

【0018】本発明の方法においては、前記プラズマ処理を行った基板（プラズマ処理基板）に気相合成法によってダイヤモンド膜を形成させるが、その際、酸素原子／炭素原子の比が0.3以上、好ましくは、0.33～2.0の組成を有するガスまたは、該ガスと水素ガスとの混合物という特定の組成の原料を使用することが重要である。

【0019】ここで、酸素原子／炭素原子の比が0.3以上の組成を有するガスとしては、各種の炭素及び酸素からなる化合物、あるいは、炭化水素等の炭素含有化合物と酸素、水等の各種の酸素含有化合物との混合物などを挙げることができ、単独化合物であってもよく、二種以上の成分からなる混合物としてもよい。ここで、前記炭素及び酸素からなる化合物としては、たとえば、前記例示の、各種の酸素含有炭化水素類及びCO、CO<sub>2</sub>などを挙げることができる。

【0020】これらの中でも、化合物自体における組成（原子比O/C）が0.3以上であるガスまたは、このガスと水素ガスとの混合物を前記原料として使用することが好ましい。この気相法によるダイヤモンド膜の合成に使用する前記原料の好ましい具体例をいくつか示すと、たとえば、アセトン（O/C=約0.33）、CO（O/C=1）とH<sub>2</sub>の混合ガス、CO+CO<sub>2</sub>（2>O/C<1）とH<sub>2</sub>の混合ガス、メタン+COの混合ガス、メタン+CO<sub>2</sub>の混合ガスなどを例示することがで

きる

【0021】ここで、もし、ダイヤモンド膜の原料として、酸素原子・炭素原子の比(原子比)が0.3未満の組成を有するガスまたはこのガスと水素ガスとの混合物を使用すると、生成するダイヤモンド膜中の、グラファイトやDLC(ダイヤモンド状炭素質)といった非ダイヤモンド成分の含有量を十分に低減することができなくなり、所望の高品質のダイヤモンド膜(ダイヤモンド)を得ることができず、本発明の目的を十分に達成することができなくなる

【0022】たとえば、エチルメチルケトンやメタンように原子比O/Cが0.3未満のガスと水素ガスとの混合物を原料として用いた場合には、高純度のダイヤモンドを合成することができない。

【0023】このように原子比O/Cが0.3以上のガスまたは該ガスと水素ガスとを水素ガスと混合してなる原料ガスを用いると、なぜ、高純度のダイヤモンドすなわち高品質のダイヤモンド膜が得られるかについては、必ずしも明らかでない点もあるが、主として次のような理由が考えられる。すなわち、前記プラズマ処理によって基板上に生成した初期核は、ダイヤモンド成分の他に非ダイヤモンド成分も含んでいるため、その上に合成されたダイヤモンドは下地を反映して結晶性が低下する。ここで、酸素原子を一定の割合で原料ガス中に含有させることによって、その酸素によるエッチング反応を競合させて、初期核中の非ダイヤモンド成分を排除することができ、その結果、ダイヤモンドの純度もしくは結晶性を著しく向上できるようになったものと理解することができる。

【0024】なお、本発明の方法においては、前記ダイヤモンドの合成(すなわち、ダイヤモンド膜の形成)は、上記特定の原料を用いるならば、他の点については特に制限はなく、従来の気相法によるダイヤモンドあるいはダイヤモンド膜の合成法と同様にして行うことができる。

【0025】例えば原料ガスを励起して励起状態の炭素を含有する前記原料ガスを得る手段としては、たとえばプラズマCVD法、スパッタ法、イオン化蒸着法、イオンビーム蒸着法、熱フィラメント法、化学輸送法などの従来より公知の方法を用いることができる。

【0026】前記プラズマCVD法を用いる場合には、前記水素は高周波またはマイクロ波の照射によってプラズマを形成し、前記化学輸送法および熱フィラメント法などのCVD法を用いる場合には、前記水素は熱または放電により原子状水素を形成する。この原子状水素は、ダイヤモンドの析出と同時に析出する黒鉛構造の炭素を除去する作用を有する。

【0027】ダイヤモンドの合成に際しては、前記原料ガスのキャリアーとして、不活性ガスを用いることもできる。不活性ガスの具体例としては、アルゴンガス、ネ

オンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、窒素ガスなどが挙げられる。これらは、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組合わせて用いてもよい。

【0028】ダイヤモンド合成に際しては、以下の条件下に反応が進行して、基板上にダイヤモンド類が析出する。すなわち、前記基材の表面の温度は、前記原料ガスの励起手段によって異なるので、一概に決定することはできないが、たとえばプラズマCVD法を用いる場合には、通常、室温〜1,200℃、好ましくは450℃〜1,100℃である。この温度が室温より低い場合には、ダイヤモンドの堆積速度が遅くなったり、励起状態の炭素が生成しないことがある。一方、1,200℃より高い場合には、基板上に堆積したダイヤモンドがエッチングにより削られてしまい、堆積速度の向上が見られないことがある。反応圧力は、通常、 $10^{-3}$ 〜 $10^3$  torr、好ましくは1〜800 torrである。反応圧力が $10^{-3}$  torrよりも低い場合には、ダイヤモンドの堆積速度が遅くなったり、ダイヤモンドが析出しなくなったりする。一方、 $10^3$  torrより高くしてもそれに相当する効果は得られない。以上のようにして、前記負バイアス印加プラズマ処理をした所定の基材面上に、ダイヤモンド膜を好適に形成することができる。

【0029】形成させる前記ダイヤモンド膜の膜厚は、使用目的等に応じて適宜適当な膜厚にすればよく、この意味で特に制限はないが、通常は、0.2〜100  $\mu$ mの範囲に選定するのがよい。この膜厚が、あまり薄すぎると、ダイヤモンド膜による被覆効果が十分に得られないことがあり、一方、あまり厚すぎると、使用条件によっては、ダイヤモンド膜の剥離等の離脱が生じることがある。なお、切削工具等の過酷な条件で使用する場合には、通常、この厚みを、0.5〜50  $\mu$ mの範囲に選定するのが好適である。

【0030】以上のように本発明の方法によって、各種の基板上に高純度のダイヤモンド(すなわち、高品質のダイヤモンド膜)を効率よく形成させることができる。また、この方法によると、品質のばらつきもなく、品質の一定した高品質のダイヤモンドもしくはダイヤモンド被覆部材等のダイヤモンド利用製品が得られる。さらに、この方法は、ダイヤモンドもしくはその製品の量産化が極めて容易であるなどの利点も有しており、ダイヤモンドおよび各種のダイヤモンド利用製品の製造として、工業的に著しく有利な方法である。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例およびその比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】(実施例1) 基板としてn型シリコンウエハを用い、基板温度を900℃とするとともに、この基板に直流の+100ボルトの電圧を印加し、処理用ガスとしてメタンガス20 sccmと水素ガス50 sccm

との混合ガスを反応器内に導入し、反応器内圧を20 Torrとして、出力350Wのマイクロ波を照射し、生成したプラズマによって基板表面を5時間処理した。

【0033】このように処理してダイヤモンドの初期核を生成させた基板を反応器内の支持台に載せ、反応器に原料ガスとして一酸化炭素( $O/C=1$ )10sccmと水素90sccmとの混合ガスを導入し、内圧を40 Torrに、基板温度を900℃にして、周波数2.45GHzのマイクロ波を導入し、プラズマCVD法によるダイヤモンド薄膜の合成反応を4時間行なった。

【0034】この結果、得られたダイヤモンド薄膜の膜厚は3.2 $\mu$ mであり、この薄膜のラマン分析の結果、ダイヤモンドに起因する1,333 $cm^{-1}$ に強いピークが見られた。半値幅は10 $cm^{-1}$ であり、高純度のダイヤモンドの生成が確認された。

【0035】(実施例2)ダイヤモンド合成原料ガスとして、アセトン( $O/C=0.33$ )5sccmと水素95sccmとの混合ガスをを用いた外は、実施例1と同様に実施した。生成したダイヤモンド薄膜の膜厚は2.4 $\mu$ mであり、半値幅は12 $cm^{-1}$ で純度の高いものであった。

【0036】(実施例3)ダイヤモンド合成原料ガスとして、メタン5sccmと $CO_2$ 5sccmとの混合ガスをを用いた外は、実施例1と同様に実施した。生成したダイヤモンド薄膜の膜厚は2.6 $\mu$ mであり、半値幅は11 $cm^{-1}$ で純度の高いものであった。

【0037】(比較例1)ダイヤモンド合成原料ガスとして、メチルエチルケトン( $O/C=0.25$ )5sccmと水素95sccmとの混合ガスをを用いた外は、実施例1と同様に実施した。生成したダイヤモンド薄膜の膜厚は2.8 $\mu$ mであったが、半値幅は20 $cm^{-1}$ で純度は十分ではなかった。

10 付近のピークが支配的であった。

【0038】(比較例2)原料ガスとして、メタン( $O/C=0$ )5sccmと水素95sccmとの混合ガスをを用いた外は実施例1と同様に実施した。膜厚は1.9 $\mu$ mであり、1,333 $cm^{-1}$ のピークは非常に弱いものであり、非ダイヤモンド成分を示す1,550 $cm^{-1}$ 付近のピークが支配的であった。

【0039】

【発明の効果】本発明によると、基板に負バイアス印加プラズマ処理という特定の前処理を施し基板上にダイヤモンド初期核生成を高密度に生成させた後、該基板上に酸素原子・炭素原子の比(原子比)が特定の値以上のガスとまたは、該ガスと水素ガスの混合物という特定の組成の原料ガスをを用いて気相法によってダイヤモンド(ダイヤモンド膜)を形成させるという特定の手法を用いているので、各種の基板の面上にグラファイトやDLC(ダイヤモンド状炭素質)等の不要な不純物(非ダイヤモンド成分)の少ない高品質のダイヤモンド膜(つまり高純度の結晶性のよいダイヤモンド)を効率よくしかも密着性よく形成させることができ、高性能のダイヤモンド被覆部材もしくは品質のばらつきの少ない高品質のダイヤモンドを容易に量産することができるなどの利点を有する実用上著しく有利なダイヤモンドの合成法を提供することができる。



(11) Publication number .	05-247651
(43) Date of publication of application	24.09.1993

(21)Application number : 04-045686 (71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 03.03.1992 (72)Inventor : KATSUMATA SATOSHI  
KAZAHAYA TOMIO

**CONSTITUTION:** After treating a base plate with plasma of a compd. containing carbon or mixture of a compd. containing carbon and hydrogen while impressing biased negative voltage to the base plate, a diamond is formed on the base plate by vapor deposition method by using a gas whose ratio of oxygen atom/ carbon atom is  $\geq 0.3$  or the mixture of the gas and hydrogen as raw material.

[Date of request for examination]	21.01.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

12/27/01 11:11 AM

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Quality when this invention is said still in detail about the synthesis method of a diamond, there are few unnecessary impurities, such as graphite and DLC (diamond-like carbonaceous), on a substrate -- And the diamond layer fixed [ a quality's ] can be formed efficiently. A manufacture of an electron, electric materials, etc., such as highly efficient diamond covering members (for example, diamond tools, wear-resistant members, etc., such as a cutting tool and an abrasive tools) and a diamond semiconductor device of a high property Or it is related with the synthesis method of the suitable diamond for the manufacture field of various kinds of diamond use material or products, such as a manufacture of the quality diamond [ itself ]

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a degree of hardness and abrasion resistance are high, the diamond is used abundantly as objects for tools, such as cutting and polishing, etc. Moreover, since it has the property which was excellent also in the electrical property, promising \*\* is carried out also as a material of a semiconductor device etc. In order to correspond to such intended use industrially, it is necessary to use a synthetic diamond, without being dependent on an expensive natural diamond, therefore the development of the technique which mass-production-izes a quality diamond while maintaining a fixed quality is demanded strongly.

[0003] Thus, in recent years, the inclination to use a synthetic diamond is increasing, it doubles with this, and a development and improvement of a diamond of a synthesis method have become increasingly important. ED for putting in practical use the diamond covering member which the research of the technique made to form as a thin film by vapor phase synthetic methods, such as CVD, is briskly performed on various kinds of substrates, and obtained the diamond by this vapor phase synthetic method especially as a cutting tool, an abrasive tools, a sliding member, or a semiconductor device is advanced. According to this vapor phase synthetic method, a reduction and mass-production-izing of a manufacturing cost are expectable.

[0004] However, usually, carbonaceous components other than a diamond called graphite and DLC (diamond-like carbonaceous) are contained in many cases, therefore a quality deteriorates or there is a trouble of not becoming fixed in the diamond layer obtained by the vapor phase synthetic method. Moreover, the device for making formation of a diamond layer easy, for raising a productivity is required. In a conventional method, as shown below, it has fully come to solve these points.

[0005] That is, since a diamond layer cannot be formed with sufficient adhesion in forming a diamond layer by the vapor phase synthetic method on a substrate if it remains as it is to a substrate, it is common to form a diamond layer, making the initial nucleus of a diamond generate on a substrate, and using [ damage and process using mechanical technique, for example, a diamond abrasive grain etc., ] this as a growing point. however, the technique depending on such surface-crack attachment processing has the in addition inadequate generation luminous efficacy of a diamond -- etc. -- for the ground, as a industrial producing method, it is dissatisfied, and there is a problem are hard to maintain the quality also with the fixed product obtained

[0006] As technique of improving this, negative bias voltage is impressed to a substrate, a plasma treatment is carried out using the mixed gas of the methane containing high-concentration methane, and hydrogen, and the method of making a diamond nucleus generate with high density is proposed [Appl.Phys.Lett., 58 (10), 1036-1038 (1991)]. However, in this conventional method, since the synthetic conditions of a diamond are not the optimum, the quality diamond layer is not obtained.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in order to improve the aforementioned situation. Efficient moreover the purpose of this invention can make the quality diamond layer with few unnecessary impurities, such as graphite and DLC (diamond-like carbonaceous), form with sufficient adhesion on the field of various kinds of substrates, and is to offer the practically remarkable synthesis method of an advantageous diamond which has the advantage of being able to mass-produce easily a highly efficient diamond covering member or the quality diamond with little dispersion in a quality.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating a research zealously that the aforementioned trouble should be solved, where negative bias voltage is impressed to a substrate, this invention person Carbon inclusion compounds, such as methane Or it processes with the plasma of the mixed gas which consists of this carbon inclusion compound and hydrogen. If a diamond layer is formed by the vapor phase synthetic method on this substrate, using as material gas the gas or this gas which is beyond the specific value that has an oxygen component to a carbon component comparatively (atomic-ratio:O/C), and the mixed gas of the specific composition of hydrogen after making a substrate generate a diamond nucleus with high density It found out that the

quality diamond layer (that is, quality diamond) with them was obtained efficiently. | few / non-diamond components, such as graphite and DLC (diamond-like carbonaceous), are remarkable, and | Moreover, by there being also no dispersion in a quality and obtaining what the quality fixed, mass-production-izing is easy for this technique, and it turns out that it is the manufacture technique of a remarkable advantageous diamond and a diamond product industrially

[0009] This invention persons mainly came to complete this invention based on the above-mentioned knowledge. That is, after this invention impresses negative bias voltage to a substrate and processes it with the plasma of the mixed gas of a carbon inclusion compound or a carbon inclusion compound, and hydrogen, it is the synthesis method of the diamond characterized by making a diamond layer form in this substrate by the gaseous-phase method which uses as a raw material mixture of the gas or this gas by which the ratio (atomic ratio) of an oxygen atom / carbon atom has 0.3 or more composition, and hydrogen gas.

[0010] In the technique of this invention, as quality of the material of the aforementioned substrate, there is especially no limit, can choose suitably what is regularly used for formation of the diamond layer by the well-known vapor phase synthetic method, and various kinds of things (for example, various kinds of metals, an alloy, cemented carbides, semiconductors, a ceramics, glass, etc.), and can use them. When some examples are shown, they are WC system cemented carbides, such as a WC-Co system, TiN, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, for example. Various things, such as semimetals and semiconductors, such as oxides, such as carbide system ceramics, such as a nitride system ceramics of a grade, and SiC, TiC, aluminas, and glass, and silicon, can be mentioned.

[0011] In the technique of this invention, before performing this synthesis of a diamond or a diamond layer, it is important for the aforementioned substrate to perform specific pretreatment (for this specific pretreatment to be hereafter called a negative bias impression plasma treatment or plasma treatment), i.e., the plasma treatment using the mixed gas of a carbon inclusion compound or a carbon inclusion compound, and hydrogen at least

[0012] If it is gas which is independent about a carbon inclusion compound at least, or contains carbon inclusion gas and hydrogen gas as the aforementioned mixed gas used for this negative bias impression plasma treatment, the thing regularly used as general diamond synthesis gas or an usable thing can be used.

[0013] As this carbon inclusion compound, they are various hydrocarbons (specifically). Alkanes, such as methane, ethane, a propane, butane, a pentane, and a hexane Alkenes, such as ethylene, a propylene, a butene, and a pentene, benzene, A variety of hydrocarbons, such as cycloalkanes, such as aromatic hydrocarbons, such as toluene, a cyclopentane, and a cyclohexane, and oxygenated hydrocarbons (specifically) Alcohols, such as a methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol, and benzyl alcohol. Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, and an acetophenone a variety of oxygen inclusion hydrocarbons, such as ether, such as carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, a wood ether, diethylether, and a tetrahydrofuran, and CO and CO<sub>2</sub> etc. -- various carbon inclusion compounds can be mentioned In addition, methane, a methanol, an acetone, CO, etc. can be especially illustrated as a desirable thing also in these. In addition, these may be used by kind independent, and may carry out and use together mixing two or more sorts etc.

[0014] As the technique of the aforementioned plasma treatment which plasma-izes the mixed gas of the aforementioned carbon inclusion compound or a carbon inclusion compound, and hydrogen, there is especially no limit and the plasma-treatment method by various kinds of technique, such as a plasma-ized method used for the vapor phase synthetic method of a common diamond or a diamond layer, can apply it. Specifically, there are a microwave plasma CVD method, a RF plasma CVD method, a heat filament method, the efficient consumer response method, etc., and they can be, and these combination methods etc. can be mentioned. Also in these, the plasma-treatment method by the microwave plasma CVD method etc. is adopted especially suitably.

[0015] Conditions as usual can perform as a reaction condition of this plasma treatment, and, specifically, the pressure of the system of reaction can be suitably performed by selecting suitably the domain of 10<sup>-3</sup> - 10<sup>3</sup> Torr, and substrate temperature in the domain of room temperature -1,100 degree C.

[0016] A DC bias is made to become the domain which is -500--5V as negative bias voltage impressed to the aforementioned substrate, for example. Moreover, the method which impresses an RF independent or RF+DC bias is suitably adopted so that it may become the domain whose bias voltage is -500--5V.

[0017] By giving a plasma treatment to a substrate as mentioned above, a substrate can be made to be able to generate the initial nucleus of a diamond efficiently with high density, and the substantial generation rate of a diamond layer can be remarkably raised by this.

[0018] In the technique of this invention, although a diamond layer is made to form in the substrate (plasma-treatment substrate) which performed the aforementioned plasma treatment by the vapor phase synthetic method, it is important that the ratio of an oxygen atom / carbon atom uses the raw material of the specific composition of the mixture of the gas which has composition of 0.33-2.0 preferably 0.3 or more or this gas, and hydrogen gas in that case.

[0019] It is good also as mixture which the ratio of an oxygen atom / carbon atom can mention the mixture of carbon inclusion compounds, such as a compound which consists of various kinds of carbon and oxygen, or a hydrocarbon, and various kinds of oxygen inclusion compounds, such as oxygen and water, etc., may be an independent compound, and becomes from two or more sorts of components as gas which has 0.3 or more composition here. the compound which consists of the aforementioned carbon and oxygen here \*\*\*\*\* -- the oxygen inclusion hydrocarbons of the various kinds of the aforementioned instantiation for example, and CO and CO<sub>2</sub> etc. -- it can mention

[0020] It is desirable to use also in these the mixture of the gas whose composition (atomic ratios O/C) in the compound itself is 0.3 or more, or this gas and hydrogen gas as the aforementioned raw material. When some desirable examples of the aforementioned raw material used for synthesis of the diamond layer by this gaseous-phase method are shown, it is H<sub>2</sub> as an

acetone ( $O/C = \text{about } 0.33$ ) and  $CO$  ( $O/C = 1$ ), for example. Mixed gas,  $CO+CO_2$  ( $2>O/C<1$ ), and  $H_2$  Mixed gas, the mixed gas of methane +  $CO$ , and methane +  $CO_2$  Mixed gas etc. can be illustrated.

[0021] If the ratio (atomic ratio) of an oxygen atom / carbon atom uses the mixture of the gas which has less than 0.3 composition, or this gas and hydrogen gas as a raw material of a diamond layer here it becomes impossible to fully decrease the content of a non-diamond component called graphite and DLC (diamond-like carbonaceous) in the diamond layer to generate. It becomes impossible to be unable to obtain a desired quality diamond layer (diamond), but to fully attain the purpose of this invention.

[0022] for example, an ethyl methyl ketone and methane -- when atomic ratios  $O/C$  use the mixture of less than 0.3 gas and hydrogen gas as a raw material like, the diamond of a high grade cannot be compounded

[0023] Thus, about why it is obtained, the diamond, i.e., the quality diamond layer, of a high grade, if atomic ratios  $O/C$  use the material gas which comes to mix 0.3 or more gas or this gas, and hydrogen gas with hydrogen gas, although there is also a point which is not necessarily clear, the following grounds can mainly be considered. Namely, since the initial nucleus generated on the substrate by the aforementioned plasma treatment also contains the non-diamond component besides the diamond component, as for the diamond compounded on it, crystallinity falls reflecting a substratum. Here, by making an oxygen atom contain in material gas at a fixed rate, the etching reaction by the oxygen can be made to be able to compete, the non-diamond component in an initial nucleus can be eliminated, and, as a result, the purity of a diamond or crystallinity can be understood to be what can improve now remarkably.

[0024] In addition, in the technique of this invention, if synthesis (namely, formation of a diamond layer) of the aforementioned diamond uses the above-mentioned specific raw material, about other points, there is especially no limit and it can be performed like the synthesis method of the diamond by the conventional gaseous-phase method, or a diamond layer.

[0025] For example, as a means to obtain the aforementioned material gas which excites material gas and contains the carbon of an excitation state, technique better known than the former, such as a plasma CVD method, a spatter, an ionization vacuum deposition, an ion beam vacuum deposition, the heat filament method, and a chemical transport, can be used, for example.

[0026] In using the describing [ above ] plasma CVD method, the aforementioned hydrogen forms a plasma by irradiation of a RF or microwave, and in using CVD, such as the aforementioned chemical transport and the heat filament method, the aforementioned hydrogen forms an atomic hydrogen by heat or electric discharge. This atomic hydrogen has the operation which removes the carbon of graphite structure separated simultaneously with a precipitation of a diamond.

[0027] In case of synthesis of a diamond, inert gas can also be used as a carrier of the aforementioned material gas. As an example of inert gas, argon gas, neon gas, gaseous helium, xenon gas, nitrogen gas, etc. are mentioned. These may be used by kind independent and may be used combining two or more sorts.

[0028] In case of diamond synthesis, a reaction advances under the following conditions and diamonds separate on a base material, namely, -- the case where a plasma CVD method is used, for example although it cannot generally determine, since the temperature of the front face of the aforementioned base material changes with excitation means of the aforementioned material gas -- usually -- room temperature - 1,200 degrees C is 450 degrees C - 1,100 degrees C preferably. When this temperature is lower than a room temperature, the rate of sedimentation of a diamond may become slow, or the carbon of an excitation state may not generate. On the other hand, when higher than 1,200 degrees C, the diamond deposited on the base material may be shaved by etching, and the enhancement in a rate of sedimentation may not be seen. reaction pressure -- usually -- 10-3 - 103 torr -- it is 1 - 800 torr preferably. When reaction pressure is lower than 10-3 torr, the rate of sedimentation of a diamond becomes slow, or a diamond stops separating. On the other hand, even if it makes it higher than 103 torr, the effect equivalent to it is not acquired. A diamond layer can be suitably formed on the predetermined base-material side which carried out the aforementioned negative bias impression plasma treatment as mentioned above.

[0029] It is [ that what is necessary is just to make into a suitable thickness suitably the thickness of the aforementioned diamond layer made to form according to the purpose of use etc. ] good to usually select in the domain of 0.2-100 micrometers in this meaning, although there is especially no limit. By fully not obtaining the covering effect by the diamond layer, if this thickness is too thin not much, on the other hand, when too not much thick, secession of sublation of a diamond layer etc. may arise according to a service condition. In addition, when using it by severe conditions, such as a cutting tool, it is usually suitable to select this thickness in the domain of 0.5-50 micrometers.

[0030] The diamond (namely, quality diamond layer) of a high grade can be made to form efficiently on various kinds of substrates by the technique of this invention as mentioned above. Moreover, according to this technique, there is also no dispersion in a quality and diamond use products, such as a quality diamond fixed [ a quality's ] or a diamond covering member, are obtained. furthermore, mass-production-izing of a diamond or its product is very easy for this technique -- etc. -- it also has the advantage and is remarkable advantageous technique industrially as a manufacture of a diamond and various kinds of diamond use products

[0031]

[Example] Hereafter, although the example and its example of a comparison of this invention explain this invention more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0032] (Example 1) While substrate temperature was made into 900 degrees C, using n type silicon wafer as a substrate, the voltage of -100v of a direct current was impressed to this substrate, and the substrate front face was processed for 5 hours by the plasma which introduced the mixed gas of methane 20sccm and hydrogen gas 50sccm in the reactor, set reactor internal pressure to 20torr, irradiated the microwave of output 350W, and was generated as gas for processing.

[0033] Thus, the substrate which it processed [ substrate ] and made the initial nucleus of a diamond generate was put on the susceptor in a reactor, the mixed gas of carbon monoxide ( $O/C=1$ ) 10sccm and hydrogen 90sccm was introduced into the reactor as material gas, internal pressure was made at 40torr, substrate temperature was made into 900 degrees C, microwave with a frequency of 2.45GHz was introduced, and the synthetic reaction of the diamond thin film by the plasma CVD method was performed for 4 hours

[0034] Consequently, the thickness of the obtained diamond thin film is 3.2 micrometers, and the peak strong against  $1,333\text{cm}^{-1}$  resulting from a diamond was seen as a result of the Raman analysis of this thin film. Half-value width is  $10\text{cm}^{-1}$  and generation of the diamond of a high grade was checked.

[0035] (Example 2) As diamond synthetic-powder gas, outside which used the mixed gas of acetone ( $O/C=0.33$ ) 5sccm and hydrogen 95sccm was carried out like the example 1. The thickness of the generated diamond thin film was 2.4 micrometers, and half-value width of purity was high at  $12\text{cm}^{-1}$ .

[0036] (Example 3) As diamond synthetic-powder gas, outside which used the mixed gas of methane 5sccm and  $\text{CO}_2$  5sccm was carried out like the example 1. The thickness of the generated diamond thin film was 2.6 micrometers, and half-value width of purity was high at  $11\text{cm}^{-1}$ .

[0037] (Example 1 of a comparison) As diamond synthetic-powder gas, outside which used the mixed gas of methyl-ethyl-ketone ( $O/C=0.25$ ) 5sccm and hydrogen 95sccm was carried out like the example 1. As for half-value width,  $20\text{cm}^{-1}$  was not enough as purity although the thickness of the generated diamond thin film was 2.8 micrometers.

[0038] (Example 2 of a comparison) As material gas, outside which used the mixed gas of methane ( $O/C=0$ ) 5sccm and hydrogen 95sccm was carried out like the example 1. The thickness was 1.9 micrometers, and the peak of  $1,333\text{cm}^{-1}$  was very weak and was dominant. [ of the peak of the  $1,550\text{cm}^{-1}$  neighborhood which shows a non-diamond component ]

[0039]

[Effect of the Invention] After according to this invention having performed specific pretreatment called a negative bias impression plasma treatment to the substrate and making the initial nucleation of a diamond generate with high density on a substrate, On this substrate, the gas beyond the value of specialization [ the ratio (atomic ratio) of an oxygen atom / carbon atom ] Or since the specific technique of making a diamond (diamond layer) form by the gaseous-phase method using the material gas of the specific composition of the mixture of this gas and hydrogen gas is used Efficient moreover, the quality diamond layer (that is, crystalline good diamond of a high grade) with few unnecessary impurities (non-diamond component), such as graphite and DLC (diamond-like carbonaceous), can be made to form with sufficient adhesion on the field of various kinds of substrates. The practically remarkable synthesis method of an advantageous diamond which has the advantage of being able to mass-produce easily a highly efficient diamond covering member or the quality diamond with little dispersion in a quality can be offered.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The synthesis method of the diamond characterized by for the ratio of an oxygen atom / carbon atom using as a raw material mixture of the gas or this gas which has 0.3 or more composition, and hydrogen gas, and making a diamond form by the gaseous-phase method on this substrate after impressing negative bias voltage to a substrate and processing with the plasma of the mixed gas of a carbon inclusion compound or a carbon inclusion compound, and hydrogen.

---

[Translation done.]